

Исследование кольчато-цепной изомерии 1,2,3-триазол – диазосоединение

Хажиева И.С., Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю., Ельцов О.С.

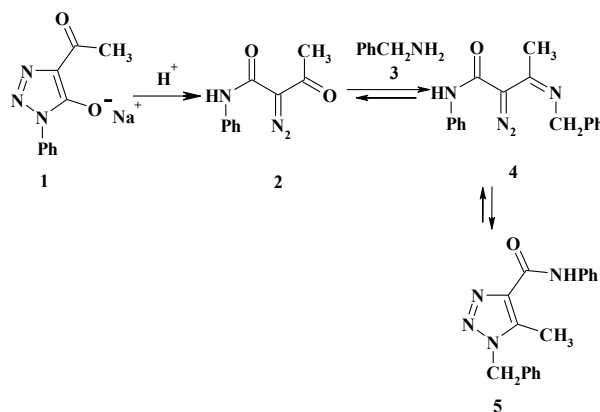
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел. +7(343)3754818, e-mail his_inna@mail.ru

В рамках данной работы был разработан простой и доступный метод получения 1-бензил-5-метил-N-фенил-1H-1,2,3-триазол-4карбоксамиды. Строение полученного соединения доказано комплексом спектральных методов, так же было установлено, что возможно наблюдать равновесие 1,2,3-триазола с его открыто-цепной формой дизосоединения. На данное равновесие влияет природа растворителя и температура проведения реакции.

Введение

Особый интерес в химии диазосоединений, содержащих в α -положении амидную или имино-группы возникает в связи с тем, что они могут находиться в равновесии со своей циклической формой – 1,2,3-триазолами. Положение этого равновесия значительно зависит от заместителей у атома азота.

Нами был получен исходный 4-ацетил-1,2,3-триазол-5-олат натрия **1** реакцией диазопереноса при взаимодействии ацетоацетанилида и тозилата. Ранее было показано, что при подкислении **1** происходит образование устойчивого диазосоединения **2** [1]. Строение диазосоединения было доказано с помощью ИК спектра, на котором наблюдается характерная для диазосоединений полоса поглощения в районе 2124 см^{-1} . Нами была проведена конденсация **2** с бензиламином **3**.



В результате реакции был выделен хроматографически индивидуальный продукт, строение которого было установлено с использованием ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N , с использованием двумерной корреляции. Таким образом можно было показано, что происходит циклизация промежуточного имина **4** с образованием 1,2,3-триазол-4 карбоксамиды **5**. Так-

же было отмечено, что в растворе 1,2,3-триазол **5**, в зависимости от выбора растворителя, может находиться в равновесии со своей открыто-цепной формой – диазосоединением **4**.

Результаты и обсуждение

Строение диазосоединения **2** было подтверждено с помощью ИК- спектра, в районе 2124 см^{-1} наблюдается полоса поглощения характерная для диазогруппы.

В результате реакции конденсации диазосоединения **2** с бензиламином **3** был выделен хроматографически индивидуальный продукт.

Для установлении структуры полученного соединения был использован комплекс спектральных методов. Так в спектре ЯМР- ^1H в ДМСО мы наблюдаем сигналы протонов одного продукта: метильной, метиловой, бензойного кольца и NH- групп. Так же был снят спектр ЯМР в дельти-рированом хлороформе и было отмечено появление второго изомера в соотношении 1:10. Появление что второго изомера наблюдается и в спектрах ^{13}C снятых в дейтерированном хлороформе ^{13}C , в то время как в спектре ^{13}C снятом в ДМСО- D_6 , был получен набор сигналов одного продукта.

В ИК-спектре в твердом виде и в среде ДМСО не наблюдали появление характерного сигнала диазогруппы, в то время как в спектре снятом в среде

хлороформа данный сигнал регистрируется в области 2252 см^{-1}

Таким образом изомер появляющийся в среде хлороформа это открыто-цепная форма диазосоединения

Для установления спектра основного изомера был снят двумерный спектр НМВС N15-N1корелляции В спектрах мы наблюдаем сцепление протона в области 9 м.д. на азоте с первой константой. Так же этот азот щепится на ароматичных протонах с маленькой константой что подтверждает структуру **5**.

Для второго азота наблюдается дальняя константа спин-спиновой взаимодействия через три связи на протонах метеленовой и метильной гр, что так же поддверждает эту структуру.

Таким образом в результате взаимодействия 2-диазо-N-фенилбутанамида с бензиламидом был получен 1-бензил-5-метил-N-фенил-1H-1,2,3-триазол-4карбоксамид **5** который в зависимости от растворителя может находится в равновесии со своей открыто-цепной формой диазосоединением **4**.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью синтезированных соединений проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ 25 в системах: хлороформ. ИК-спектры измерены на спектрофотометре Bruker "ALPHA"; спектры ЯМР ^1H

, ^{13}C , ^{15}N получены на приборе Bruker DRX-400 (400 МГц для ^1H , 100 МГц для ^{13}C , ^{15}N), внутренний стандарт – TMS; масс-спектры – на спектрометре “Varian MAT 311A” и “Finnigan MAT 8200” при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник.

Методика получения: К спиртовому раствору 2-диазо-N-фенилбутанамида **1** (0,49 ммоль) добавляем бензиламид **2** (0,49 ммоль). Реакционную массу выдерживают при температуре кипения в течении 16 часов. После чего реакционную массу охлаждают, выпавший осадок

отфильтровывают, промывают спиртом и сушат.

1-бензил-5-метил-N-фенил-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксиамид **5**, выход 0,1085 г (75,8 %), $T_{\text{пл}}=141,2^{\circ}\text{C}$, ^1H). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- D_6 , δ , м.д., J/Гц): 10.09 (1H, c, NH), 7.904 (2H, d, $J=8.0$, p-CH; 7.312 (8H, m, o-, m-CH) 5,628 (2H, s, CH_2) 2,522 (3H, s, CH_3)

Библиографический список

1. Etkin, Nola; Babu, Suresh D.; Fooks, Catherine J.; Durst, Tony. Journal of Organic Chemistry, **1990**, vol.55, № 3 p.1093 – 1096.